

532,726

10/532726

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/037412 A1(51) 国際特許分類: B01J 27/32, C01B 35/06,  
C07C 2/32, 13/43, 11/02, 41/38, 43/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013714

(22) 国際出願日: 2003年10月27日 (27.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-312141  
2002年10月28日 (28.10.2002) JP  
特願 2002-366808  
2002年12月18日 (18.12.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP];  
〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号  
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 弘中 義雄  
(HIRONAKA, Yoshio) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ケ浦市 上泉 1280番地 Chiba (JP). 関口 浩紀  
(SEKIGUCHI, Hiroki) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県  
袖ケ浦市 上泉 1280番地 Chiba (JP). 吉田 幸生  
(YOSHIDA, Yukio) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県 袖ケ浦  
市 上泉 1280番地 Chiba (JP). 坪内 俊之 (TSUB-  
OUCHI, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県 袖ケ浦  
市 上泉 1280番地 Chiba (JP).(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒  
105-0001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 プ  
リヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo  
(JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESSES FOR THE RECOVERY AND RECYCLING OF BORON TRIFLUORIDE OR COMPLEXES THEREOF

(54) 発明の名称: 三フッ化ホウ素またはその錯体の回収・リサイクル方法

(57) Abstract: The invention provides processes for the recovery of a catalyst which are to be applied to the reactions wherein boron trifluoride or a complex thereof is used as the catalyst, that is, (I) a process for the recovery of a catalyst which comprises using as the reaction solvent a solvent containing a hydrofluorocarbon compound and/or an oxygenic hydrofluoro- carbon compound and, after the completion of the reaction, separating the reaction solvent from the reaction mixture; and (II) a process for the recovery of a catalyst which comprises extracting boron trifluoride or a complex thereof from the reaction mixture after the completion of the reaction by using a hydrofluorocarbon compound and/or an oxygenic hydrofluoro- carbon compound as the extraction solvent. According to the processes, boron trifluoride or complexes thereof used as catalyst can be easily separated from the reaction mixtures and re-used.

(57) 要約: 本発明の触媒の回収方法は、三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする反応において、(I) 反応溶媒として、ヒドロフルオロカーボン化合物および/または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類を含む溶媒を使用し、反応が終了した後、反応生成物と反応溶媒を分離する触媒の回収方法、(II) 反応が終了した後、抽出溶媒として、ヒドロフルオロカーボン化合物および/または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物を用いて、反応生成物から三フッ化ホウ素またはその錯体を抽出する触媒の回収方法である。これらの回収方法により、触媒として用いられる三フッ化ホウ素またはその錯体を、反応生成物から容易に分離し、再使用することができる。

WO 2004/037412 A1

## 明 細 書

## 三フッ化ホウ素またはその錯体の回収・リサイクル方法

技術分野

本発明は、三フッ化ホウ素またはその錯体の回収・リサイクル方法に関し、詳しくは、触媒として三フッ化ホウ素またはその錯体を用いた、アルキル化、オレフィンの縮合反応、オリゴマー化反応、重合反応、縮合反応、異性化反応を利用した化合物の製造、石油樹脂、クロマンインデン樹脂の製造において、反応終了後に、三フッ化ホウ素またはその錯体を含む溶媒を回収し、再使用方法に関する。

背景技術

三フッ化ホウ素あるいは三フッ化ホウ素と錯化剤（配位子）からなる三フッ化ホウ素錯体は、いわゆるフリーデルクラフツ型触媒としてよく知られており、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$  および硫酸等と比較して、副反応を抑制し、主反応だけを効果的に促進するといった優れた触媒性能を持っている。そのため、三フッ化ホウ素およびその各種錯体は、アルキル化、異性化、重合、二量化、縮合、付加、分解および脱水等の種々の化学反応における触媒として、工業的に広く使用されている。

三フッ化ホウ素の主な工業的用途としては、例えば、エチレンとベンゼンから気相アルキル化によってエチルベンゼンを製造する際の触媒としての用途がある。また、合成洗剤や抗酸化剤に使われるアルキルベンゼン類は、オレフィン類と芳香族類との液相アルキル

化反応により製造されているが、この製造の際の触媒にも三フッ化ホウ素またはその錯体が使用されている。

さらに、接着剤や印刷インク等の分野で広く使用されている石油樹脂やクロマンインデン樹脂を製造するときの重合触媒としても三フッ化ホウ素またはその錯体が使われおり、この触媒を用いた場合、製品の劣化や装置の腐食が少ないという効果がある。以上のように、三フッ化ホウ素またはその錯体は、化学工業界の製造触媒として種々の用途に供されている触媒である。

三フッ化ホウ素または三フッ化ホウ素と錯化剤（配位子）からなる三フッ化ホウ素錯体触媒は、対象とする反応に応じ、三フッ化ホウ素単独あるいは三フッ化ホウ素に対して種々の化合物を適宜の割合で配位させた錯体の形態で使用されている。そして、三フッ化ホウ素またはその触媒を使用した反応が終了した後には、三フッ化ホウ素を失活させて、反応生成物と触媒を分離することが一般的に行われている。反応生成物と触媒の分離には、通常、反応液に水を加えて三フッ化ホウ素を失活させ、反応生成物を水洗する方法、アンモニア、水酸化ナトリウム、石灰等の塩基性水溶液で反応液を中和した後、反応生成物を水洗する方法が採用されている。

しかしながら、水洗工程や中和工程においては、高濃度の三フッ化ホウ素の水和物や三フッ化ホウ素の中和物である、フッ化物やホウ素を含む廃水が排出されるため、近年、環境汚染の問題を考慮して、フッ化物やホウ素を含む廃水の除去対策を講ずることが望まれている。特に、ホウ素を簡便に除去することは、現在の排水処理技術では困難であり、ホウ素を完全に除去するにはコストがかかってしまうため、ホウ素を低コストで除去することが望まれている。さらに、三フッ化ホウ素は高価であるため、除去した三フッ化ホウ素

を回収して再使用することが望まれている。

三フッ化ホウ素または三フッ化ホウ素錯体を触媒として用いるオレフィンの縮合反応の場合、反応生成物流体を静置しても、三フッ化ホウ素錯体は、反応生成物にほとんど溶け込んでしまうか、エマルジョンを形成してしまい、反応生成物と三フッ化ホウ素錯体触媒とを完全に分離することは困難である。このため、水による洗滌や塩基性水溶液による洗滌によって、反応生成物から三フッ化ホウ素を取り除いている。しかしながら、三フッ化ホウ素錯体に水や塩基性溶液を加えると、三フッ化ホウ素触媒は、 $\text{BF}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ のような水錯体や、三フッ化ホウ素塩類を生成してしまうため、触媒としてそのまま繰り返し使用することはできない。また、リン酸、酢酸またはフェノールと $\text{BF}_3$ の錯体を用いて、触媒層と反応生成物を分離する方法（例えば、特開平02-45429号公報（第1-6頁）参照）も知られているが、触媒濃度を10%以上としないと反応が遅くなってしまう。また、反応生成物と触媒との分離が不十分であり、再使用できる触媒量は限られてしまう。また、触媒がブレンステッド酸として作用するため、異性化等の副反応が起こってしまい、特にオレフィンの縮合二量化反応には、上記分離方法は採用することができない。

従来、三フッ化ホウ素の回収方法としては、三フッ化ホウ素または三フッ化ホウ素錯体を含有する反応生成物流体を、温度200℃以下でフッ化カルシウム（ $\text{CaF}_2$ ）に接触させ、生成したテトラフルオロホウ酸カルシウム塩（ $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ ）を100～600℃の温度範囲で加熱することによって、三フッ化ホウ素とフッ化カルシウムとを得ることにより、三フッ化ホウ素を回収する方法がある（例えば、特開2000-109313号公報（第1-9頁）参

照)。

同様に、フッ化リチウム、フッ化ストロンチウムおよびフッ化バリウムなどのフッ化物を用いてテトラフルオロホウ酸塩を生成させ、100～600℃の温度範囲で加熱することによって、三フッ化ホウ素を回収する方法がある(例えば、特開2000-128522号公報(第1-9頁)、特開2000-135402号公報(第1-9頁)、特開2000-135403号公報(第1-9頁)参照)。

しかしながら、三フッ化ホウ素を触媒として用いる反応では、室温以下の低温で反応させることが必要な場合が多く、反応終了後、テトラフルオロホウ酸塩を合成するのに有利な100℃程度の高温にすると、副反応が起こって、目的とする反応生成物の収量の低下や品質低下を引き起こす。室温以下の条件では、ほとんど錯体を形成しない。また、高温での加熱分解反応は、省エネの観点から好ましくない。

また、反応生成物流体に粘性がある場合、テトラフルオロホウ酸カルシウムなどのホウ酸塩との完全な分離は困難であり、時間と労力を必要とするという問題がある。

三フッ化ホウ素錯体の回収方法として、三フッ化ホウ素が分散および/または溶解してなる非導電性流体に、直流および/または交流の電圧を印加することにより、非導電性流体から三フッ化ホウ素錯体を沈降分離させ、次いで分離した錯体を加温することにより、三フッ化ホウ素錯体を回収する方法も知られている(例えば、特開2001-104805号公報(第1-11頁)参照)。

しかしながら、この回収方法においては、反応終了後、外部電源から数百Vの電圧を30分間以上継続して印加する必要があり、そ

のままでは反応がさらに進行して副反応が起こってしまうため、反応停止処理が必要となる。また、反応混合物に溶解した三フッ化ホウ素錯体が、常に分離するとは限らないという問題もある。電気設備も必要となり、この回収方法で三フッ化ホウ素錯体を完全に分離させることは困難であった。

### 発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、三フッ化ホウ素またはその錯体を含有する反応生成物から、高価かつ有害な三フッ化ホウ素含有化合物を、高い効率で分離除去し、反応に再使用方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、三フッ化ホウ素またはその錯体を溶解し、かつ比較的分子量の大きなオレフィン類を溶解しない溶媒系を見出し、オレフィン類の縮合反応時に、触媒系のリサイクルが可能であることを見出した。また、三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする反応において、三フッ化ホウ素またはその錯体を含有する反応生成物から、上記特定の溶媒を用いて、高価かつ有害な三フッ化ホウ素を含有する化合物を、高い効率で分離除去し、触媒として反応に再使用することができる画期的な方法を見出した。

すなわち、ヒドロフルオロカーボン化合物類を溶媒として使用することにより、生成物系に混入する触媒の量が抑えられ、副生物が少なくなることも判明した。また、ヒドロフルオロカーボン化合物類を抽出溶媒として使用することにより、反応生成物と触媒とを容易に分離することができることを見出した。

本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする反応において、反応溶媒として、ヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類を含む溶媒を使用し、反応が終了した後、反応生成物と反応溶媒を分離することを特徴とする触媒の回収方法（I）、およびこの方法により回収した触媒を当該反応に再使用することを特徴とする触媒のリサイクル方法を提供するものである。

また、本発明は、三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする反応において、反応が終了した後、抽出溶媒として、ヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物を用いて、反応生成物から三フッ化ホウ素またはその錯体を抽出することを特徴とする触媒の回収方法（II）、およびこの方法により回収した触媒を当該反応に再使用することを特徴とする触媒のリサイクル方法を提供するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の触媒の回収方法（I）では、三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする、アルキル化反応、オレフィンの縮合、オリゴマー化、重合、異性化、分解、脱水等の種々の化学反応において、反応溶媒として、三フッ化ホウ素またはその錯体の少なくとも一部を、分散および／または溶解する溶媒であって、目的とする反応生成物と溶媒系との間で界面を形成する性質を持つヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類を含む溶媒を使用する。このような反応溶媒を使用することにより、反応終了時に、静置するだけで、三フッ化ホウ素またはその錯体を含む溶媒層と反応生成物層とを形成させ、反応生成物と触媒とを分

離することができる。そして、反応生成物層は後処理系へ、触媒層は、同じ反応系に戻して触媒兼溶媒として再使用することができる。

上記の条件を満たす溶媒としては、ヒドロフルオロカーボン化合物、ヒドロフルオロカーボン化合物の共沸混合物、ヒドロフルオロカーボン化合物とパーフルオロカーボン化合物の混合物、含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物であるエーテル化合物などが挙げられる。ヒドロフルオロカーボン化合物はフルオロカーボンの一種であり、オゾン破壊係数が0で、成層圏のオゾン層への影響がない化合物であり、水素基を有するものである。

ヒドロフルオロカーボン化合物としては、組成式  $C_n H_m F_{2n-m+2}$  (ただし、 $n = 3 \sim 12$ 、 $m = 1 \sim 2n$ ) で表される化合物が挙げられる。ただし、常温で気体の化合物は除く。処理時に加圧して液化させる必要があるからである。 $n$ が12を超えると、沸点が高くなるため、取り扱いが煩雑となる。また、入手が困難となる。

組成式が  $C_n H_m F_{2n-m+2}$  であるヒドロフルオロカーボン化合物としては、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン ( $C_5 H_2 F_{10}$ ) (HFC-43-10mee)、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-オクタフルオロブタン ( $C_4 H_2 F_8$ )、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン ( $C_4 H_3 F_5$ )、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタン ( $C_4 H F_6$ )、1H-パーフルオロヘプタン ( $C_7 H F_{15}$ )、1H-パーフルオロヘキサン ( $C_6 H F_{13}$ )、1H, 1H, 2H-パーフルオロオクタン ( $C_8 H_3 F_{15}$ )、1H, 2H-パーフルオロオクタン ( $C_8 H_2 F_{16}$ )、1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン ( $C_3 H_3 F_5$ ) などが挙げられる。また、フッ素原子の一部が水素原子で置換された炭素数12以下のパーフルオロ環状カーボン化



合物（例えば、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン（ $C_5H_3F_7$ ）、2H, 3H-パーフルオロデカリン（ $C_{10}H_2F_{18}$ ））も用いることができる。

また、含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物として、組成式  $C_nH_mF_{2n-m+2}O$ （ただし、 $n=3\sim12$ 、 $m=1\sim2n$ ）で表されるものが挙げられる。具体的には、ビス（2, 2, 2-トリフルオロエチル）エーテル、ヘプタフルオロプロピル-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル（ $C_5H_2F_{11}O$ ）などが挙げられる。フッ素原子の一部が水素原子で置換された炭素数12以下のパーフルオロ含酸素環状カーボン化合物も用いることができる。

現在、成層圏のオゾン層の破壊原因として、フルオロカーボンが挙げられており、それを防ぐためには、オゾン層破壊の可能性のない溶媒を使用しなければならない。上記ヒドロフルオロカーボン化合物はこの要件を満足するものである。

本発明の触媒の回収方法（I）で用いるヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類を含む溶媒の使用量は、原料100質量部に対して10～500質量部が好ましく、50～200質量部がより好ましい。溶媒の使用量が多過ぎると、反応の容積が大きくなるため、攪拌や温度の制御が困難となり、コスト上昇につながる。溶媒の使用量が少な過ぎると、触媒分離に時間がかかってしまう。

本発明の触媒の回収方法（I）で用いる溶媒としては、上記ヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類に、比重1.1以上のフッ素含有化合物を加えた混合溶媒であってもよい。比重1.1以上のフッ素含有化合物としては、パーフルオロ化合物、パーフルオロオクタン、パーフルオロヘ

キサン、パーフルオロポリエーテルなどが挙げられる。比重が 1.1 未満であると、反応生成物を溶媒層から分離するときに分離に時間がかかり、分離しにくくなる。また、三フッ化ホウ素と錯体を作る溶媒を用いると、新しい触媒系として触媒作用を発現する可能性があり、反応生成物の構造や組成に影響を与える。また、副反応の原因にもなる。

比重 1.1 以上のフッ素含有化合物の使用量は、ヒドロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類 100 質量部に対して 0～100 質量部が好ましく、10～50 質量部がより好ましい。比重 1.1 以上のフッ素含有化合物の添加によって分離性は向上するが、多過ぎると触媒の回収率が低下する傾向がある。

本発明の触媒の回収方法（I）において、触媒として用いる三フッ化ホウ素化合物としては、三フッ化ホウ素ガス、三フッ化ホウ素・エチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素・メチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素・エチルメチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素・ブチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素・フェノール錯体、三フッ化ホウ素・アルキルアミン錯体、三フッ化ホウ素・アンモニア錯体、三フッ化ホウ素・ピペリジン錯体、三フッ化ホウ素・トリエタノールアミン錯体、三フッ化ホウ素・アルコール錯体、三フッ化ホウ素・ケトン錯体、三フッ化ホウ素・アルデヒド錯体、三フッ化ホウ素・エステル錯体、三フッ化ホウ素・酸無水物錯体、三フッ化ホウ素・酸錯体、三フッ化ホウ素・ $(H_2O)_n$  錯体（ $n = 1 \sim 5$ ）などが挙げられる。

排処理の困難である三フッ化ホウ素錯体を再使用して廃棄物の量を削減することは、意義がある。本発明の方法により反応生成物が

ら分離された、触媒を含む溶媒層は、そのまま再び反応溶媒として使用することができる。しかし、原料中の不純物や水分の影響により、繰り返し使用すると反応溶媒中に不純物が蓄積されることがある。この場合、反応溶媒を蒸留して、三フッ化ホウ素・エーテル錯体とヒドロフルオロカーボン化合物を取り出してもよい。また、活性炭カラムを通すことによって不純物を吸着させて精製してもよい。

一方、本発明の触媒の回収方法（II）では、三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする、アルキル化反応、オレフィンの縮合、オリゴマー化、重合、異性化、分解、脱水等の種々の化学反応において、反応生成物と、未反応の原料と、使用した触媒との混合物に対して、三フッ化ホウ素またはその錯体の少なくとも一部を、分散および／または溶解する溶媒であって、目的とする反応生成物と溶媒系との間で界面を形成する性質を持つヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物を含む溶媒を抽出溶媒として使用する。反応終了時に、上記抽出溶媒を注入し、攪拌した後、静置することにより、三フッ化ホウ素またはその錯体を含む溶媒層と反応生成物層とを形成させ、反応生成物と触媒とを分離することができる。そして、反応生成物層は後処理系へ、触媒を含む溶媒層は、三フッ化ホウ素またはその錯体を蒸留分離して同じ反応系に戻して触媒として再使用することができる。また、蒸留しないで抽出溶媒を含んだまま反応に再使用することもできる。

上記の条件を満たす抽出溶媒としては、上記触媒の回収方法（I）において例示した溶媒と同様のものが挙げられる。

本発明の触媒の回収方法（II）で用いるヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物を含む抽出溶媒の使用量は、原料100質量部に対して10～500質量

部が好ましく、50～200質量部がより好ましい。抽出溶媒は全量を分割して加えて抽出する方が、抽出効率が良いが、一度に加える溶媒量が少ないと、二層への分離に時間がかかってしまうので、2，3回に分けて抽出することが好ましい。抽出の温度は室温以下が好ましい。

本発明の触媒の回収方法（II）で用いる抽出溶媒としては、上記ヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物に、比重1.1以上のフッ素含有化合物を加えた混合溶媒であってもよい。この比重1.1以上のフッ素含有化合物の具体例、使用量などについては上記触媒の回収方法（I）と同様であるので、その説明を省略する。

本発明の触媒の回収方法（II）において、触媒として用いる三フッ化ホウ素化合物としては、上記触媒の回収方法（I）において例示したものと同様のものが挙げられる。

三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする反応において、反応が終了した後、上記抽出溶媒を用いて反応生成物から三フッ化ホウ素またはその錯体を抽出すると、目的とする反応生成物を含む上層と、触媒を含む下層とに分離する。この下層の抽出液を、蒸留によって抽出溶媒と三フッ化ホウ素またはその錯体に分離するには、エチルエーテル等の、錯化剤として用いられている溶媒を抽出液に加えて攪拌し、公知の方法により蒸留すればよい。

排処理の困難である三フッ化ホウ素錯体を抽出分離して再使用し、廃棄物の量を削減することは、意義あることである。

次に、本発明を実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

〔実施例1〕（触媒の回収）

合成潤滑油の原料として製造された 2-メチレン-3-メチルピシクロ[2.2.1]ヘプタンと 3-メチレン-2-メチルピシクロ[2.2.1]とを合計量で 55 質量%、2,3-ジメチルピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 30 質量%およびその構造異性体を含む混合物を原料として用意し、以下のように二量化反応を行った。

内容積 1 リットルの分離型四つ口フラスコに、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体 8 g、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン (HFC-43-10mee) 400 g および上記原料 400 g を入れ、メカニカルスターラーを用いて攪拌しながら、10℃で6時間二量化反応を行った。反応終了後、分液ロートに移し、10～15℃に保ったまま、20分間放置した。二層に分離したので、下層より、淡黄色のほとんど透明な HFC 液を抜き出した。上層はわずかに淡黄色の透明液体であり、蒸留水および飽和食塩水で洗滌し、ボウ硝で乾燥させて、目的とするオレフィン化合物の二量体混合物 390 g を得た。

ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、85%であった。上層の淡黄色透明液体のホウ素濃度を調べたところ、0.0025 質量% (25 ppm) 以下であり、検出限界以下であった。下層の触媒溶液のホウ素濃度は 0.145 質量%であり、加えた三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の 97 質量%が回収された (理論ホウ素量 0.15 質量%)。

#### [実施例 2] (触媒のリサイクル)

実施例 1 における下層から抜き出した触媒溶液に、HFC-43-10mee の質量が 400 g となるように HFC-43-10mee を 3 g 追加し、実施例 1 と同様の原料 400 g を入れ、メカニ

カルスターラーを用いて攪拌しながら、10℃で6時間二量化反応を行った。反応終了後、実施例1と同様に後処理したところ、目的とする二量体混合物384gを得た。

ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、82%であった。下層より褐色のほとんど透明な触媒溶液を得た。この触媒溶液を用いて二量化反応を行った。下層から触媒溶液を回収し、この触媒溶液を用いて二量化反応を行うことを3回繰り返しても反応は進行した。5回目の二量化反応が終了した後、ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、77%であった。5回目の二量化反応終了した後も、下層より触媒溶液を回収した。この触媒溶液のホウ素濃度は0.115質量%であり、最初に加えた三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の76質量%が回収された。

#### [実施例3]

実施例1において、HFC-43-10meeの使用量を400gから100gに変えた以外は、実施例1と同様の条件で二量化反応を行った。反応終了後、実施例1と同様の後処理を行ったところ、目的とする二量体混合物389gを得た。GCにより転化率を求めたところ、90%であった。下層より得られた触媒溶液のホウ素濃度は0.48質量%であり、加えた三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の85質量%が回収された。

#### [実施例4]

実施例1において、HFC-43-10mee 400gの代わりに、HFC-43-10mee 300gとパーフルオロヘキサン100gの混合物を溶媒として使用した以外は、実施例1と同様の条件で二量化反応を行った。

反応終了後、分液ロートに移し、10～15℃に保ったまま、5

分間放置した。二層に分離したので、下層より、淡黄色のほとんど透明な触媒溶液を抜き出した。上層はわずかに淡黄色の透明液体であり、蒸留水および飽和食塩水で洗滌し、ボウ硝で乾燥させて、目的とする二量体混合物 378 g を得た。

ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、88%であった。上層の淡黄色透明液体のホウ素濃度を調べたところ、0.0025 質量% (25 ppm) 以下であり、検出限界以下であった。下層の触媒溶液のホウ素濃度は 0.14 質量%であり、加えた三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の 93 質量%が回収された。

#### [実施例 5]

内容積 300 ミリリットルの四つ口フラスコに、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体 0.8 g、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)エーテル 20 g および実施例 1 と同様の原料 40 g を入れ、メカニカルスターラーを用いて攪拌しながら、0℃で12時間二量化反応を行った。反応終了後、分液ロートに移し、0～5℃に保ったまま、10分間放置した。二層に分離したので、下層より淡黄色のほとんど透明な触媒溶液を抜き出した。上層はわずかに淡黄色の透明液体であり、蒸留水および飽和食塩水で洗滌し、ボウ硝で乾燥させて、目的とする二量体混合物 36 g を得た。

ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、74%であった。上層の淡黄色透明液体のホウ素濃度を調べたところ、0.0025 質量% (25 ppm) 以下であり、検出限界以下であった。下層の触媒溶液のホウ素濃度は 0.27 質量%であり、加えた三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の 92 質量%が回収された。

## 〔比較例 1〕

実施例 1 と同様の原料を用いて無溶媒で二量化反応を行った。

内容積 1 リットルの四つ口フラスコに、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体 8 g および実施例 1 と同様の原料 400 g を入れ、メカニカルスターラーを用いて攪拌しながら、10℃で6時間二量化反応を行った。反応終了後、静置しても二層に分離せず、黒褐色の不均一な溶液であった。1 リットルの蒸留水を加えて三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体触媒を溶解させた。そのため、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体をそのまま分離回収することができなかった。有機層は、さらに炭酸水素ナトリウム水および飽和食塩水で洗滌し、ボウ硝で乾燥させて、目的とする二量体混合物 378 g を得た。ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、86%であった。

## 〔比較例 2〕

実施例 1 と同様の原料を用い、溶媒として HFC-43-10mee の代わりにパーフルオロヘキサンを用いて実施例 1 と同様の条件で二量化反応を行った。

内容積 300 ミリリットルの四つ口フラスコに、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体 0.8 g、パーフルオロヘキサン 40 g および実施例 1 と同様の原料 40 g を入れ、メカニカルスターラーを用いて攪拌しながら、10℃で6時間二量化反応を行った。反応終了後、静置したところ、二層に分離した。上層は褐色の不均一な溶液であった。上層は、水、炭酸水素ナトリウム水および飽和食塩水で洗滌し、ボウ硝で乾燥させて、目的とする淡黄色の二量体 39 g を得た。ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、88%であった。下層は、透明な液体 40 g であり、常圧で溶媒を蒸留



したところ、残渣（三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体）は認められなかった。

#### 〔実施例 6〕

窒素気流下、ドライアイスメタノール浴で、 $-20 \sim -30^{\circ}\text{C}$  に保ちながら  $\text{HFC}-43-10\text{mee}$  100 g にイソブテン（純度 98%）100 g をガス導入管より溶かし込み、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体（1 : 1 モル付加物）2 g を添加した。60 分間激しく攪拌しながら重合反応を行った。反応終了後、 $-20 \sim -30^{\circ}\text{C}$  の温度に保持したまま静置したところ、二層に分離した。淡黄色の透明な下層部液体 94 g を抜き出した。上層部液体 98 g を水洗し、希炭酸水素ナトリウム水溶液で洗滌した後、減圧蒸留により低沸点成分を除去した。イソブテンの転化率および生成したポリブテンの収率はそれぞれ 100 モル%、92 質量%であった。

#### 〔実施例 7〕

実施例 6 で得られた下層部液体 94 g を  $-20 \sim -30^{\circ}\text{C}$  に保ちながら攪拌し、イソブテン（純度 98%）100 g をガス導入管より溶かし込んだ。60 分間激しく攪拌しながら重合反応を行った。実施例 6 と同様に後処理を行ったところ、イソブテンの転化率および生成したポリブテンの収率はそれぞれ 100 モル%、89 質量%であった。

#### 〔比較例 3〕

窒素気流下、ドライアイスメタノール浴で、 $-20 \sim -30^{\circ}\text{C}$  に保ちながらヘキサン 100 g にイソブテン（純度 98%）100 g をガス導入管より溶かし込み、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体（1 : 1 モル付加物）2 g を添加した。60 分間激しく攪拌

しながら重合反応を行った。反応終了後、静置しても二層に分離しなかった。反応液に蒸留水を加えて有機層を分離した。そのため、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体は分解して水に溶解し、そのまま分離回収することはできなかった。すなわち、触媒を再使用することはできなかった。

有機層は、水洗し、希炭酸水素ナトリウム水溶液で洗滌した後、減圧蒸留により低沸点成分を除去した。イソブテンの転化率および生成したポリブテンの収率はそれぞれ100モル%、86質量%であった。

#### [実施例 8]

合成潤滑油の原料として製造された2-メチレン-3-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタンと3-メチレン-2-メチルビシクロ[2.2.1]とを合計量で55質量%、2,3-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン30質量%およびその構造異性体を含む混合物を原料として用意し、以下のように二量化反応を行った。

内容積1リットルの分離型四つ口フラスコに、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体8gおよび上記原料400gを入れ、メカニカルスターラーを用いて攪拌しながら、10℃で6時間二量化反応を行った。反応終了後、静置しても二層に分離せず、褐色の不均一な溶液のままであった。1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン(HFC-43-10mee)400gを加えて10分間攪拌を行い、10℃で10分間静置して淡黄色の上澄み液と褐色の下層液を得た。上澄み液のホウ素濃度を調べたところ、25質量ppm以下であり、検出限界以下であった。

上澄み液には400ミリリットルの蒸留水を2回に分けて加え、

攪拌、洗滌し、透明淡黄色の有機物溶液を得た。さらに、炭酸水素ナトリウム水および飽和食塩水で洗滌し、ボウ硝で乾燥させて、淡黄色の目的とするオレフィン化合物の二量体混合物 410 g を得た。

ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、92%であった。下層より、褐色のほとんど透明な HFC 液（触媒溶液）390 g を得た。下層の触媒溶液のホウ素濃度は 0.147 質量%であり、加えた三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の 96 質量%が回収された（理論ホウ素量 0.149 質量%）。

#### [実施例 9]

実施例 8 で得られた下層の触媒溶液 100 g にエチルエーテル 5 g を添加して攪拌した後、常圧、沸点 55～56℃で蒸留を行い、透明な HFC-43-10mee 液 82 g を得た。次に、0.018 MPa にて蒸留を行い、沸点 75～80℃で透明な三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体溶液 1.42 g を得た。残渣に褐色液体が認められた。三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の回収率は 71 質量%であった。

#### [実施例 10]

内容積 1 リットルの四つ口フラスコに、実施例 8 で用いたものと同様の原料 200 g を入れ、10℃で、メカニカルスターラーを用いて 400 rpm で攪拌しながら、実施例 8 で得られた下層の触媒溶液 200 g を添加した。10℃で 8 時間攪拌を続け、二量化反応を行った。反応終了後、実施例 8 と同様に後処理したところ、目的とする二量体混合物 202 g を得た。

ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、88%であった。下層より、褐色のほとんど透明な触媒溶液 190 g を得た。下層の触媒溶液のホウ素濃度は 0.142 質量%であり、加えた三

フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の 92 質量%が回収された（理論ホウ素量 0.147 質量%）。

〔実施例 11〕

内容積 300 ミリリットルの四つ口フラスコに、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体 0.8 g および実施例 8 で用いたものと同様の原料 40 g を入れ、メカニカルスターラーを用いて攪拌しながら、0℃で6時間二量化反応を行った。反応終了後、ビス（2,2,2-トリフルオロエチル）エーテル 40 g を加えて激しく振とうした。0～5℃に保ったまま、20分間静置した。二層に分離したので、下層より、褐色のほとんど透明な触媒溶液を抜き出した。上層は淡黄色の透明液体であった。上層を蒸留水および飽和食塩水で洗滌し、ボウ硝で乾燥させて、目的とする二量体混合物 40.5 g を得た。

ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、98%であった。上層の淡黄色透明液体のホウ素濃度を調べたところ、25 質量 ppm 以下であり、検出限界以下であった。下層の触媒溶液 39 g のホウ素濃度は 0.148 質量%であり、加えた三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の 95 質量%が回収された（理論ホウ素量 0.149 質量%）。

〔実施例 12〕

内容積 1 リットルの四つ口フラスコに、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体 8 g および実施例 8 で用いたものと同様の原料 400 g を入れ、メカニカルスターラーを用いて攪拌しながら、10℃で6時間二量化反応を行った。反応終了後、HFC-43-10 me e 液 300 g およびパーフルオロヘキサン（比重 1.68）50 g を加えてさらに 10 分間攪拌を続け、分液ロートに移し、10 分間放置した。二層に分離したので、下層より褐色のほとんど透明な

触媒溶液を抜き出した。上層の淡黄色の透明液体は目的物であり、そのホウ素濃度を調べたところ、25質量ppm以下であり、検出限界以下であった。下層の触媒溶液層345gのホウ素濃度は0.169質量%であり、加えた三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の96質量%が回収された（理論ホウ素量0.17質量%）。

〔比較例4〕

内容積1リットルの四つ口フラスコに、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体4gおよび実施例8と同様の原料200gを入れ、メカニカルスターラーを用いて激しく攪拌しながら、10℃で6時間二量化反応を行った。反応終了後、静置しても二層に分離せず、褐色の不均一な溶液であった。1リットルの蒸留水を加えて三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体触媒を溶解させた。そのため、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体をそのまま分離回収することができなかった。有機層は、さらに炭酸水素ナトリウム水および飽和食塩水で洗滌し、ボウ硝で乾燥させて、目的とする淡黄色の二量体200gを得た。ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、94%であった。

〔比較例5〕

実施例8と同様の原料を用い、抽出溶媒としてHFC-43-10meeの代わりにパーフルオロヘキサンを使用した以外は実施例8と同様にいて抽出操作を行ったが、下層は透明のままであった。下層のホウ素濃度は100質量ppm以下であり、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体はほとんど抽出されていなかった。

〔比較例6〕

実施例8と同様の条件で反応を行い、反応終了後、HFC-43-10meeの代わりにヘキサン400ミリリットルを加えて、

10分間攪拌を行い、10℃で10分間静置して、淡褐色の上澄み液と黒褐色の下層液を得た。上澄み液を空気中に出すと白煙が上がり、BF<sub>3</sub>・エーテラートの存在が確認された。上澄み液には1リットルの蒸留水を2回に分けて加えて攪拌、洗滌し、透明黄色の有機物溶液を得た。さらに、炭酸水素ナトリウム水および飽和食塩水で洗滌し、ボウ硝で乾燥させて、淡黄色の目的とする二量体400gを得た。

ガスクロマトグラフィーにより転化率を求めたところ、90%であった。下層より、黒褐色のほとんど透明な液4.6gを得た。この液を実施例9と同様に蒸留精製したところ、回収された三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体は2.32gであり、加えた三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の29質量%のみが回収された。

### 産業上の利用可能性

本発明の触媒の回収方法（I）、（II）によれば、触媒として用いられる三フッ化ホウ素またはその錯体を、反応生成物から容易に分離し、再使用することができる。また、本発明の触媒の回収方法（I）では、ヒドロフルオロカーボン化合物類を溶媒として使用することにより、生成物系に混入する触媒や副生物を減少させることができるため、生成物の精製が容易である。本発明の回収方法（II）では、ヒドロフルオロカーボン化合物類を抽出溶媒として使用することにより、反応生成物と触媒とを容易に分離することができる。

## 請求の範囲

1. 三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする反応において、反応溶媒として、ヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類を含む溶媒を使用し、反応が終了した後、反応生成物と反応溶媒を分離することを特徴とする触媒の回収方法。
2. 反応溶媒が、オゾン破壊係数が0のヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物類を含む溶媒である請求の範囲第1項に記載の回収方法。
3. 反応溶媒が、エーテル結合を有するヒドロフルオロカーボン化合物を含む溶媒である請求の範囲第1項に記載の回収方法。
4. 反応溶媒が、さらに比重1.1以上のフッ素含有化合物を含む混合溶媒である請求の範囲第1項に記載の回収方法。
5. ヒドロフルオロカーボン化合物が、組成式  $C_n H_m F_{2n-m+2}$  (ただし、 $n = 3 \sim 12$ 、 $m = 1 \sim 2n$ ) で表される化合物、またはフッ素原子の一部が水素原子で置換された炭素数12以下のパーフルオロ環状カーボン化合物である請求の範囲第1項に記載の回収方法。
6. 含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物が、組成式  $C_n H_m F_{2n-m+2} O$  (ただし、 $n = 3 \sim 12$ 、 $m = 1 \sim 2n$ ) で表される化合

物、またはフッ素原子の一部が水素原子で置換された炭素数 1 2 以下のパーフルオロ含酸素環状カーボン化合物である請求の範囲第 1 項に記載の回収方法。

7. 三フッ化ホウ素の錯体において、三フッ化ホウ素と錯体を形成する錯化剤が極性化合物である請求の範囲第 1 項に記載の回収方法。

8. 錯化剤が、水、アルコール類、エーテル類、フェノール類、アミン類、ケトン類、アルデヒド類、エステル類、酸無水物および酸類からなる群から選ばれるものである請求の範囲第 7 項に記載の回収方法。

9. 三フッ化ホウ素の錯体が、三フッ化ホウ素・エーテル錯体である請求の範囲第 1 項に記載の回収方法。

10. 三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする反応が、オレフィンの二量化反応、オリゴマー化反応、縮合反応または重合反応である請求の範囲第 1 項に記載の回収方法。

11. 請求の範囲第 1 ～ 10 項のいずれかに記載の方法により回収した触媒を当該反応に再使用することを特徴とする触媒のリサイクル方法。

12. 三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする反応において、反応が終了した後、抽出溶媒として、ヒドロフルオロカーボン化合



物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物を用いて、反応生成物から三フッ化ホウ素またはその錯体を抽出することを特徴とする触媒の回収方法。

13. 反応生成物から三フッ化ホウ素またはその錯体を抽出した後、蒸留によって該抽出液を抽出溶媒と三フッ化ホウ素またはその錯体に分離する請求の範囲第12項に記載の回収方法。

14. 抽出溶媒が、オゾン破壊係数が0のヒドロフルオロカーボン化合物および／または含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物を含む溶媒である請求の範囲第12項に記載の回収方法。

15. 抽出溶媒が、さらに比重1.1以上のフッ素含有化合物を含む混合溶媒である請求の範囲第12項に記載の回収方法。

16. ヒドロフルオロカーボン化合物が、組成式  $C_n H_m F_{2n-m+2}$  (ただし、 $n = 3 \sim 12$ 、 $m = 1 \sim 2n$ ) で表される化合物、またはフッ素原子の一部が水素原子で置換された炭素数12以下のパーフルオロ環状カーボン化合物である請求の範囲第12項に記載の回収方法。

17. 含酸素ヒドロフルオロカーボン化合物が、組成式  $C_n H_m F_{2n-m+2} O$  (ただし、 $n = 3 \sim 12$ 、 $m = 1 \sim 2n$ ) で表される化合物、またはフッ素原子の一部が水素原子で置換された炭素数12以下のパーフルオロ含酸素環状カーボン化合物である請求の範囲第12項に記載の回収方法。

18. 抽出溶媒が、エーテル結合を有するヒドロフルオロカーボン化合物を含む溶媒である請求の範囲第12項に記載の回収方法。

19. 三フッ化ホウ素の錯体において、三フッ化ホウ素と錯体を形成する錯化剤が極性化合物である請求の範囲第12項に記載の回収方法。

20. 錯化剤が、水、アルコール類、エーテル類、フェノール類、アミン類、ケトン類、アルデヒド類、エステル類、酸無水物および酸類からなる群から選ばれるものである請求の範囲第19項に記載の回収方法。

21. 三フッ化ホウ素の錯体が、三フッ化ホウ素・エーテル錯体である請求の範囲第12項に記載の回収方法。

22. 三フッ化ホウ素またはその錯体を触媒とする反応が、オレフィンの二量化反応、オリゴマー化反応、縮合反応または重合反応である請求の範囲第12項に記載の回収方法。

23. 請求の範囲第12～19項のいずれかに記載の方法により回収した触媒を当該反応に再使用することを特徴とする触媒のリサイクル方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/13714

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J27/32, C01B35/06, C07C2/32, C07C13/43, C07C11/02,  
C07C41/38, C07C43/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21-00/38/34, C01B35/06, C07B31/00-63/04,  
C07C1/00-409/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3988424 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 26 October, 1976 (26.10.76), Full description & DE 2558164 A                      & FR 2295941 A & GB 1528610 A                      & CA 1055525 A & NL 7515073 A                      & SU 944499 A & JP 51-076231 A	1-23
A	JP 50-062927 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 29 May, 1975 (29.05.75), Full description (Family: none)	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 January, 2004 (14.01.04)Date of mailing of the international search report  
27 January, 2004 (27.01.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Internal application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J27/32, C01B35/06, C07C2/32, C07C13/43, C07C11/02, C07C41/38, C07C43/06

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J21-00/38/34, C01B35/06, C07B31/00-63/04, C07C1/00-409/44

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 3988424 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1976. 10. 26, 明細書全体 & DE 2558164 A & FR 2295941 A & GB 1528610 A & CA 1055525 A & NL 7515073 A & SU 944499 A & JP 51-076231 A	1-23
A	JP 50-062927 A (三菱瓦斯株式会社) 1975. 05. 29, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 55-167045 A (三菱瓦斯株式会社) 1980. 12. 26, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 01. 2004

国際調査報告の発送日

27. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

印

4G

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 00/26261 A1 (日本石油株式会社) 2000.05.11、明細書全体 & EP 1044990 A1 & JP 2000-135403 A	1-23